



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  C10L 1/18, 1/02, C10M 145/14, C08F 265/06, 220/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/27037  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07410  (22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1998 (18.11.98)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Prioritätsdaten: 197 51 501.0 21. November 1997 (21.11.97) DE 198 47 423.7 14. Oktober 1998 (14.10.98) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): ROHMAX ADDITIVES GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): AUSCHRA, Clemens [DE/DE]; Rennweg 7, D-78106 Freiburg (DE). VETTER, Joachim [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 1, D-76877 Offenbach (DE). BÖHMKE, Uwe [DE/DE]; Schulzweg 7, D-64289 Darmstadt (DE). NEUSIUS, Michael [DE/DE]; Stresemannstrasse 42, D-64297 Darmstadt (DE).			
(54) Title: ADDITIVE FOR BIODIESEL AND BIOFUEL OILS			
(54) Bezeichnung: ADDITIV FÜR BIODIESEL UND BIOBRENNSTOFFÖLE			
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \text{ O} \\   \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{R}_2 \end{array} \quad (\text{I})$			
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \text{ O} \\   \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{O} + \text{CH} - \text{CH} - \text{O} - \text{R}_5 \\   \qquad   \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \quad (\text{II})$			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ O} \\   \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{R}_5 \end{array} \quad (\text{III})$			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a copolymer consisting of the following monomer components: a) 48–98 wt. % of compounds of formula (I), b) 2–30 wt. % of one or several oxygen-containing methacrylates of formula (II) and c) 0–30 wt. % of a methacrylate of formula (III) or styrol, the quantities a) – c) totalling 100 wt. %. The inventive copolymer is suitable as an additive for diesel fuels and biodiesel.</p>			

**(57) Zusammenfassung**

Copolymer, bestehend aus folgenden Monomerkomponenten: a) 48–98 Gew.–% von Verbindungen der Formel (I), b) 2–30 Gew.–% eines oder mehreren sauerstoffhaltigen Methacrylats der Formel (II), sowie c) 0–30 Gew.–% eines Methacrylats der Formel (III) oder Styrol, wobei die Mengen a) – c) sich zu 100 Gew.–% ergänzen. Das Copolymer eignet sich als Zusatz für Dieselkraftstoffe und Biodiesel.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MN	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**„Additiv für Biodiesel und Biobrennstofföle“****BESCHREIBUNG****Gebiet der Erfindung**

Das Interesse der Technik gilt seit geraumer Zeit einerseits alternativen d.h. nicht auf fossilen Vorkommen basierenden Energiequellen, andererseits sogenannten "nachwachsenden Rohstoffen". Dazu gehören insbesondere vegetabilische Öle, d.h. Fettsäureester, in der Regel Triglyceride, die im allgemeinen als biologisch abbaubar und umweltverträglich einzustufen sind. Als Prototyp für derartige Öle kann das Rapsöl/Rüböl gelten. Die Anwendungsempfehlungen für Rüböl als Schmiermittel gehen bis in die zwanziger Jahre zurück (vgl. D. Holde, Chemiker-Zeitung 1922 (1), S. 4).

Ausgelöst durch Umweltgesetzgebung, Strukturveränderungen in der Landwirtschaft und allgemeinem Ökotrend gewinnen Pflanzenöle und modifizierte Pflanzenöle wie z.B. Rapsölmethylester (RME) als nachwachsende Rohstoffe zunehmend an Bedeutung als Kraftstoffe und Heizöle. Wichtig für den praktischen Einsatz der Pflanzenölmethylester (PME) ist ihre Fließfähigkeit auch bei tieferen Temperaturen. Ähnlich wie bei konventionellem Dieselkraftstoff kommt es bei Biodiesel bei tiefen Temperaturen zum Auskristallisieren von Kraftstoffanteilen, was die Filtrations- und Fließfähigkeit beeinträchtigt. Unter Biodiesel und Biobrennstoffölen wurden Mischungen aus Dieselölen auf petrochemischer Basis und aus nachwachsenden Rohstoffen verstanden,

wobei die Mischungsverhältnisse zwischen petrochemischem Treibstoffanteil und dem Anteil, der durch nachwachsende Rohstoffe dargestellt wird, variieren kann und nicht festgelegt ist. Die Filtrierbarkeit von Dieselkraftstoffen wird üblicherweise durch den CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point, bestimmt nach DIN EN 116) charakterisiert.

#### Stand der Technik

Abhängig von der Art des zugrunde liegenden Pflanzenöls und der Qualität der Modifizierung bzw. Aufarbeitung zeigen unadditivierte PME CFPP-Werte typischerweise zwischen 0 °C und -15 °C. Beim Einsatz als Biodiesel wäre somit bei tieferen Temperaturen mit einem Blockieren des Kraftstofffilters zu rechnen. Für Winterdiesel sind z.B. CFPP-Werte kleiner -20 °C vorgeschrieben (DIN EN 590). Herkömmliche Fließverbesserer additive für Dieselkraftstoffe zeigen sich in PME nur beschränkt wirksam und ergeben häufig, wenn überhaupt, nur geringfügige Temperaturerniedrigungen des CFPP.

DE 196 03 696 (Röhm GmbH, 1997-08-07) betrifft Demulgatoren auf der Basis von Polyalkyl(meth)acrylat-Cooligomeren. Die Demulgatoren haben die Aufgabe, Emulsionen zu zerstören. Sie werden eingesetzt, um beispielsweise bei Hydraulikölen Öl von Wasser zu trennen.

FR 2 589 866 (Institut Francais Du Petrole, 1987-05-15) beschreibt Copolymerne aus kurzkettigen ( $C_1-C_4$ ) mittelkettigen ( $C_8-C_{14}$ ) und langkettigen ( $C_{16}-C_{22}$ ) Estern der Methacrylsäure und einer vinylaromatischen Komponente.

EP 418 610 (Röhm GmbH) beschreibt zur Verbesserung des Viskositätsindex von Schmierölen geeignete Copolymerisate aus 80 - 99,5 Gew.-Teilen Alkyl(meth)acrylat, die mit einem langkettigen Alkohol verestert sind und 0,5 - 20 Gew.-Teile eines funktionalisierten Alkyl(meth)acrylats, wobei die Veresterung der Methacrylsäure durch einen  $C_2-C_6$ -Alkohol oder durch einen mehrfach alkoxylierten Rest erfolgt. Die Copolymerisate weisen gute Scherstabilität und gute Disper- und Detergenzwirkung in Schmierölen auf.

EP 543 356 (Röhm GmbH) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen mit verbesserten Tieftemperaturverhalten zum Einsatz als Kraftstoffe oder zum Einsatz als Schmiermittel auf der Basis von Rübölmethylester. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Gemisch hergestellt, das in der Lage ist, den Couldfilter Plugging Point auf -15°C bis -20°C abzusenken. Die entstehenden Niederschläge an nicht additivierten langkettigen Fettsäureestern werden abfiltriert.

US-PS 5,578,090 (BRI) beschreibt einen Biodiesel-Additiv, zusammengesetzt aus Fettsäurealkylestern, Glycerinestern und Triglyceriden. Das Additiv ist biologisch abbaubar.

EP 691 355 (Röhm GmbH) beschreibt dispergierwirksame Cooligomere und Copolymeren auf der Basis von Estern der Methacrylsäure mit alkoxilierten Alkoholen mit einem bestimmten Gehalt an Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, die sich als ashless dispersants in Schmierölen einsetzen lassen. Die Molekulargewichte der dispergierwirksamen Cooligomere und Copolymeren liegen zwischen 1.000 und 300.000 Dalton.

Neben den guten Tieftemperatureigenschaften sind von diesen mit polaren sauerstoffhaltigen Comonomeren modifizierten PAMA auch gute dispergierende Eigenschaften zu erwarten. d.h. es kann eine aktive reinigende Wirkung erwartet werden, die dazu beiträgt, Ablagerungen im Kraftstoffzufuhrsystem (wie z.B. an Einspritzdüsen) zu vermeiden.

DE 39 30 142 und DE 44 23 358 beschreiben vergleichbare sauerstoffhaltige dispergierende PAMA und deren gute Dispergierwirkung als Schmierstoffadditiv bei gleichzeitig hervorragender Verträglichkeit mit Dichtungsmaterialien.

Diese Anmeldungen berücksichtigen nicht die unerwartet gute Wirksamkeit für die Anwendung als Additiv für Biodiesel und Biobrennstofföle.

### Aufgabe und Lösung

Es bestand somit die Aufgabe, Additive zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens, insbesondere des Cold Filter Plugging Points, von Fettsäureestern einwertiger Alkohole, speziell des Rübölmethylesters, zur Verfügung zu stellen. Anzustreben war z. B. im Falle des Rübölmethylesters die Herabsetzung des CFPP von -15 °C auf -22 °C.

Es bestand somit ferner die Aufgabe, ein wirkungsvolles Additiv zur Beherrschung des CFPP von RME zu entwickeln. Insbesondere sollte eine sichere Einstellung von CFPP-Werten  $\leq -20$  °C bei ökonomischen Additivzugabemengen von typischerweise  $\leq 1$  Gew.-% erreicht werden. Weitere für das Tieftemperaturfließverhalten wichtige Eigenschaften wie Pour Point (ASTM-D-92) und Festpunkt (gemessen nach Herzog MC 852) sollten durch das Additiv ebenfalls günstig beeinflußt werden.

Im Rahmen der Erfindung bestand ferner die Aufgabe, Mischungen aus den erfindungsgemäßen Polymeren und Copolymeren mit Biodieseln bereitzustellen, die sich für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen eignen.

Die Technik verwendet seit längerer Zeit zur Herabsetzung des Pour Point von Schmierölen und anderen Mineralölprodukten polymere Verbindungen, sogenannte "Pour Point Depressants", die als gemeinsames Strukturmerkmal eine Vielzahl von Alkylseitenketten mit in der Regel 8 - 40, insbesondere 10 - 28 Kohlenstoffatomen aufweisen. Einen besonderen Rang nehmen dabei Poly(meth)acrylsäureester von langkettigen Alkoholen (PAMA-Additive) ein.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Copolymer gemäß den Merkmalen des Anspruch 1.

Es wurde gefunden, daß bestimmte, mit sauerstoffhaltigen polaren Gruppen funktionalisierte PAMA unerwartet gute CFPP-verbessernde Wirksamkeit aufweisen. Dabei handelt es sich um PAMA mit hydroxylgruppenhaltigen und/oder ethergruppenhaltigen Comonomeren wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, Methacrylsäureester von ethoxyliertem Tridecylalkohol (Oxoalkohol C13 + 20 C6) z.B. MARLIPAL 013/200 (Hüls), Methacrylsäureester von Methoxypolyethylenglykol wie z.B. Carbowax 350 oder Carbowax 750 (Union Carbide), sowie die entsprechenden Acrylatester wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat.

Beste Wirksamkeit ergab sich mit hydroxylgruppenhaltigen Monomeren wie 2-Hydroxyethylmethacrylat. Diese Additive zeigen darüber hinaus auch gute Wirksamkeit bezüglich Pour Point und Festpunkt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Polymere kann mit allen an sich bekannten Polymerisationsmethoden erfolgen.

## Ausführung der Erfindung

### BEISPIELE

Die folgenden Beispiele beschreiben die Durchführung der Erfindung.

#### 1. verwendete Materialien:

AMA-I = Methacrylat von Dobanol 25L (Shell):  
(Gemisch isomerer C12 bis C15-Alkohole mit ca.  
80 % n-Anteil)

AMA-II = Methacrylat von Talgfettalkohol:  
(Gemisch aus n-C16 und n-C18-Alkoholen)

AMA-III = Isodecylmethacrylat

HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat

HPMA = 2-Hydroxypropylmethacrylat

EOMA = Methacrylat von ethoxyliertem Isotridecylalkohol  
mit mittlerem Ethoxylierungsgrad = 20

ETGMA = Ethyltriglykolmethacrylat

IN-1 = tert.-Butylperpivalat (75 %ige Lösung in  
Kohlenwasserstoff)

IN-2 = tert.-Butylperisononanoat

IN-3 = tert.-Butylperooctoat

DDM = Dodecylmercaptan

Shell Fluid 2613 = Kohlenwasserstoffgemisch  
(kinematische Viskosität bei 40 °C =  
5,1 mm<sup>2</sup>/s)

DIOA = Vestinol OA = Di-2-ethylhexyladipat  
RME = Rapsmethylester  
ALK-1 = C12 bis C15-Alkohol Lial 125 =  
Handelsprodukt von Enichem Augusta  
RME1-3 = sind unterschiedliche Rapsöle, die auf dem Markt  
verfügbar sind. Sie unterscheiden sich in ihren  
Eigenschaften im Rahmen der für biologische  
Produkte üblichen Schwankungsbreiten.

**2. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung eines 70 %igen Additivs:**

In einem 2-Liter Dreihalskolben mit Ölbadheizung, Säbelrührer,  
Rückflußkübler, Innenthermometer und N<sub>2</sub>-Durchleitung wird eine  
Reaktionsmischung vorgelegt, bestehend aus:

700,00 g Monomermischung (Zusammensetzung s. Tab. 1)  
77,78 g Lösungsmittel A (s. Tab. 1)  
X g DDM (s. Tab. 1)

Diese Mischung wird unter Zusatz von ca. 10 g Trockeneis zum  
Inertisieren und zusätzlich unter N<sub>2</sub> auf 75 °C erwärmt und  
anschließend wird eine Mischung von 1,4 g IN-1 und 1,4 g IN-2  
zugesetzt. Nach Überschreiten eines Temperaturmaximums von ca.  
120 °C wird der Ansatz weiter bei 120 °C gehalten. Vier Stunden  
und sechs Stunden nach der ersten Initiatorzugabe werden

nochmals jeweils 1,4 g IN-2 zugegeben und noch weitere 4 Stunden bei 120 °C gehalten. Danach wird mit 222,22 g eines Lösungsmittels B verdünnt. (Hierbei kann es sich auch um ein Gemisch verschiedener Lösungsmittel handeln).

Zur Verwendung als Lösungsmittel A oder Lösungsmittel B kommen alle bekannten mineralölbasierenden Öltypen (paraffinisch, naphtenisch, aromatisch) und auch Syntheseflüssigkeiten (Esteröle, PAO; Alkohole) sowie auch natürliche Öle wie z.B. Rapsöl oder PME sowie deren Mischungen in Frage. Es werden klare viskose Additivkonzentrate erhalten. Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung und die Charakterisierung der hergestellten Beispiele.

**Tabelle 1:**  
**Zusammensetzung und Charakterisierung der Additive**

Produkt Bsp. Nr.	Zusammensetzung der Monomerlösung in Gew%	Anteil DDM#) in Gew%	Lösungs- mittel A	Lösungs- mittel B	Viskosität KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	$\eta_{sp}/c$ [ml/g]
1	AMA1 - AMA2 - HEMA 79,3 - 14,7 - 6,0	1,5	DIOA	RME1	123	12,2
2	AMA1 - AMA2 - HEMA 76,8 - 14,2 - 9	1,5	DIOA	RME1	159	12,9
3	AMA1 - AMA2 - EOMA 73,8 - 13,7 - 12,5	1,0	DIOA	RME1	116	15,0
4	AMA1 - AMA2 - ETGMA 79,3 - 14,7 - 6,0	1,5	DIOA	RME1	93	11,9
5	AMA1 - AMA2 - ETGMA 73,8 - 13,7 - 12,5	1,5	DIOA	RME1	98	12,4
6	AMA1 - AMA2 - ETGMA 67,5 - 12,5 - 20,0	1,1	DIOA	RME1	166	16,9

#) bezogen auf die Monomerlösung

\*) hergestellt mit 0,3 % IN-3 anstelle des IN-1/IN-2 - Gemisches  
 MIX 1 = Lial 125 / Shell fluid 2613 = 50/50

**Tabelle 1:**  
**Zusammensetzung und Charakterisierung der Additive**

Produkt Bsp. Nr.	Zusammensetzung der Monomerlösung in Gew%	Anteil DDM#) in Gew%	Lösungs- mittel A	Lösungs- mittel B	Viskosität KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	ηsp/c [ml/g]
7	AMA1 - AMA2 - HPMA 79,3 - 14,7 - 6,0	1,5	DIOA	RME1	117	12,2
8	AMA1 - AMA2 - HPMA 76,8 - 14,2 - 9,0	1,5	DIOA	RME1	135	12,6
9	AMA1 - HEMA 91 - 9	1,5	DIOA	RME1	174	13,3
10	AMA1 - HEMA 91 - 9	0,3 *)	DIOA	RME1		33,1
11	AMA1 - HEMA 91 - 9	1,3	Shell Fluid 2613	Shell Fluid 2613	244	
12	AMA1 - AMA2 - AMA3 - MMA - HEMA 88 - 1 - 1 - 1 - 9		Shell Fluid 2613	Mix 1	149	

\*) bezogen auf die Monomermischung

\*) hergestellt mit 0,3 % IN-3 anstelle des IN-1/IN-2 - Gemisches  
 MIX 1 = Lial 125 / Shell fluid 2613 = 50/50

Aufgrund der niedrigen aktuellen Viskosität KV100 sind diese Additive auch sehr gut zu verarbeiten. Die spezifische Viskosität  $\eta_{sp/c}$  gibt ein Maß für das Molekulargewicht der verschiedenen Additive.

Tabelle 2 bis 4 zeigt die Wirksamkeit der neuen Additive in verschiedenen marktüblichen RME-Sorten im Vergleich jeweils auch die Wirksamkeit eines gängigen PAMA-Additivs VISCOPEX 10-310 (RohMax GmbH) des Standes der Technik. Mit den neuen sauerstoffhaltigen Additiven können in den verschiedenen RME-Qualitäten problemlos CFFP-Werte  $\leq -20^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Gleichzeitig ergeben sich gute Werte bei Pour Point und Festpunkt.

**Tabelle 2:**  
**Wirksamkeit der sauerstoffhaltigen Additive in RME-1**

Additiv	Additivkonzentration in RME [%]	RME	Pour Point [°C] (ASTM-D-97)	FP [°C] (Herzog MC852)	CFPP [°C] (EN 116)
-	-	RME-1	-12	-16,5	-15
Viscoplex 10-310	0,2	RME-1	-30	-42,3	-14
	0,5		-42		-18
	1,0		-42		-19
Beispiel 1	0,2	RME-1	-39	-42,6	-16
	0,5		-42		-18
	1,0		-42		-20
Beispiel 2	0,2	RME-1	-42	-42,7	-16
	0,5		-42		-22
	1,0		-42		-25
Beispiel 3	0,2	RME-1	-39	-44,1	-15
	0,5		-42		-19
	1,0		-42		-20
Beispiel 4	0,2	RME-1	-36	-43,5	-17
	0,5		-42		-19
	1,0		-42		-27

**Tabelle 2:**  
**Wirksamkeit der sauerstoffhaltigen Additive in RME-1**

Additiv	Additivkonzentration in RME [%]	RME	Pour Point [°C] (ASTM-D-97)	FP [°C] (Herzog MC852)	CFPP [°C] (EN 116)
Beispiel 5	0,2	RME-1	-39	-44,5	-16
	0,5		-39	-44,1	-16
	1,0		-42	-43,4	-23
Beispiel 6	0,2	RME-1	-39	-44,8	-15
	0,5		-39	-45,0	-18
	1,0		-39	-45,0	-20
Beispiel 7	0,2	RME-1	-39	-33,2	-16
	0,5		-39	-40,7	-21
	1,0		-39	-43,7	-20
Beispiel 8	0,2	RME-1	-39	-44,5	-16
	0,5		-39	-45,1	-18
	1,0		-39	-44,2	-21
Beispiel 9	0,2	RME - 1	-39	-44,0	-19
	0,5		-42	-45,1	-23
	1,0		-45	-47,6	-14

**Tabelle 3:**  
**Wirksamkeit der sauerstoffhaltigen Additive in RME-2**

Additiv	Additivkonzentration in RME [%]	RME	Pour Point [°C] (ASTM-D-97)	FP [°C] (Herzog MC852)	CFFP [°C] (EN 116)
-	-	RME-2	-9	-13,9	-10
Viscoplex 10-310	0,2 0,5 1,0	RME-2	-24 -30 -39	-29,9 -40,6 -40,9	-10 -13 -16
Beispiel 9	0,2 0,5 1,0	RME-2	-18 -39 -33	-25,5 -41,5 -43,0	-14 -24 -25
Beispiel 10	0,2 0,5 1,0	RME-2	-18 -27 -36	-26,5 -40,6 -41,9	-12 -15 -23

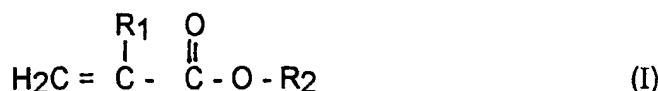
**Tabelle 4:**  
**Wirksamkeit der sauerstoffhaltigen Additive in RME-3**

Additiv	Additivkonzentration in RME [%]	RME	Pour Point [°C] (ASTM-D-97)	FP [°C] (Herzog MC852)	CFFP [°C] (EN 116)
-	-	RME-3	-9	-13,3	-17
Viscoplex 10-310	0,2 0,5 1,0	RME-3	-24 -36 -39	-33,8 -41,5 -41,7	-12 -15 -18
Beispiel 9	0,2 0,5 1,0	RME-3	-24 -39 -27	-27,3 -41,0 -42,2	-16 -21 -25
Beispiel 11	0,2 0,5 1,0	RME-3	-24 -39 -36	-27,6 -41,0 -42,5	-16 -20 -25
Beispiel 12	0,2 0,5 1,0	RME-3	-24 -39 -39	-28,8 -41,3 -42,6	-16 -22 -20

## PATENTANSPRÜCHE

1. Copolymer, bestehend aus folgenden Monomerkomponenten:

a) 48 - 98 Gew.-% von Verbindungen der Formel I

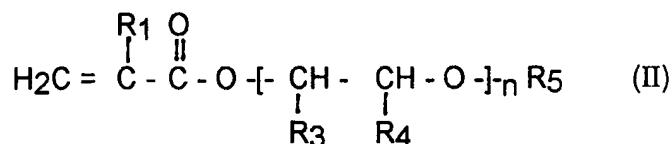


wobei gilt:

$\text{R}_1$  = H oder  $\text{CH}_3$

$\text{R}_2$  = Alkohol mit einer Kettenlänge von 8 - 30, der auch verzweigt sein kann.

b) 2 - 30 Gew.-% einer oder mehrere sauerstoffhaltiger Verbindungen der Formel II



wobei gilt:

$\text{R}_1$  = hat die gleichen Bedeutungen wie in Formel I

$\text{R}_3$  = H oder  $\text{CH}_3$

$\text{R}_4$  = H oder  $\text{CH}_3$

$\text{R}_5$  = kann H oder eine Alkylgruppe mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei der Rest auch verzweigt sein kann, oder durch ein oder mehrere Arylgruppen substituierte Alkylgruppe mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen.

$n$  = liegt zwischen 1 und 30

sowie

c) 0 - 30 Gew.-% eines Methacrylats der Formel III



wobei gilt:

$\text{R}_5 = \text{C}_1 - \text{C}_4$  Alkyl

oder Styrol,

wobei die Mengen a) - c) sich zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Copolymer nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Monomer b) Hydroxyethylmethacrylat ist.

3. Copolymer nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Monomer b) Hydroxypropylmethacrylat ist.

4. Copolymer nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das mittlere Molekulargewicht zwischen 3.000 und 1.000.000 liegt.

5. Copomere nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das funktionelle Comonomer 1b ganz oder teilweise auf das vorgebildete PAMA-Polymer gepropft vorliegt.

6. Copolymer nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß für R<sub>2</sub> in Formel I gilt:

R<sub>2</sub> ist ein verzweigter oder unverzweigter Alkohol mit einer Kettenlänge zwischen 10 und 20 Kohlenstoffatomen.

7. Mischungen aus den Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und paraffinischen Mineralölen oder naphtenischen Mineralölen oder aromatischen Mineralölen oder Esterölen oder modifizierten oder unmodifizierten Bioölen oder natürlichen pflanzlichen oder tierischen Ölen oder aus Mischungen vorstehend genannter Öle.

8. Biodiesel, die die Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten.
9. Kraftstoffe oder Brennstoffe, bestehend aus Mischung aus konventionellen mineralölichen Kraftstoffen oder Brennstoffen mit Biodiesel, wobei der Anteil an Biodiesel zwischen 5 Gew.-% und 100 Gew.-% liegt und die Mischung die Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in Mengen zwischen 0,005 Gew.-% und 5 Gew.-% enthält.
10. Verwendung der Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verbesserung des Tieftemperaturfließverhaltens und des CFPP von Biodieseln und Biobrennstoffen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07410

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C10L1/18 C10L1/02

C10M145/14

C08F265/06

C08F220/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10L C10M C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 711 790 A (ROHM AND HAAS) 15 May 1996 see the whole document ---	1-7
X	EP 0 542 111 A (RÖHM) 19 May 1993 see the whole document ---	1-4,7
X	GB 974 473 A (ROHM & HAAS) 4 November 1964 see claims 5-7,9,14; example 2 ---	1,5-7
X	EP 0 418 610 A (RÖHM) 27 March 1991 cited in the application see claim 1 ---	1-4
X	EP 0 570 093 A (ROHM AND HAAS) 18 November 1993 see the whole document ---	1-4,7
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

22 March 1999

06. 04. 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern.	al Application No
PCT/EP 98/07410	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 436 872 A (RÖHM) 17 July 1991 see example 3 ---	1-4,7
X	US 3 249 545 A (H.G.P. VAN DER VOORT ET AL.) 3 May 1966 see the whole document ---	1,2,7
A	EP 0 626 442 A (LUBRIZOL) 30 November 1994 see page 11, line 44 - page 13, line 19 ---	7-10
A	DE 40 40 317 A (HENKEL) 25 June 1992 see the whole document ---	7-10
A	EP 0 543 356 A (RÖHM) 26 May 1993 cited in the application -----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 98/07410

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 711790	A	15-05-1996	FR	2726828 A	15-05-1996
			CA	2162552 A	11-05-1996
			CZ	9502951 A	14-08-1996
			PL	311336 A	13-05-1996
-----					
EP 542111	A	19-05-1993	DE	4137269 A	19-05-1993
			CA	2082767 A	14-05-1993
			JP	5222389 A	31-08-1993
-----					
GB 974473	A		BE	600725 A	
			CH	409913 A	
			DE	1198561 B	
			FR	1284183 A	30-06-1962
			NL	261750 A	
			US	3052648 A	04-09-1962
-----					
EP 418610	A	27-03-1991	DE	3930142 A	21-03-1991
			AT	100489 T	15-02-1994
			DE	59004308 D	03-03-1994
			DK	418610 T	11-04-1994
			ES	2062234 T	16-12-1994
			HK	155396 A	23-08-1996
			JP	3100099 A	25-04-1991
			US	5188770 A	23-02-1993
-----					
EP 570093	A	18-11-1993	AU	3511293 A	23-09-1993
			BR	9301238 A	28-09-1993
			CA	2090200 A	21-09-1993
			FI	931222 A	21-09-1993
			HU	68216 A	28-06-1995
			JP	2732187 B	25-03-1998
			JP	6145258 A	24-05-1994
			LV	10465 A	20-02-1995
			PL	298160 A	29-11-1993
			SK	22093 A	06-04-1994
			LT	432 A	25-09-1994
			ZA	9301742 A	20-09-1993
-----					
EP 436872	A	17-07-1991	DE	4000753 A	18-07-1991
			AT	93886 T	15-09-1993
			DE	59002561 D	07-10-1993
			JP	4270796 A	28-09-1992
-----					
US 3249545	A	03-05-1966	NONE		
-----					
EP 626442	A	30-11-1994	AU	674052 B	05-12-1996
			AU	5901694 A	01-12-1994
			CA	2117278 A	25-11-1994
-----					
DE 4040317	A	25-06-1992	AT	129005 T	15-10-1995
			DE	59106692 D	16-11-1995
			WO	9211345 A	09-07-1992
			EP	0563070 A	06-10-1993
			JP	6503106 T	07-04-1994
			US	5389113 A	14-02-1995
-----					
EP 543356	A	26-05-1993	DE	4138429 A	27-05-1993
			AT	148915 T	15-02-1997

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 98/07410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 543356 A		DE 59208037 D DK 543356 T ES 2098425 T	27-03-1997 18-08-1997 01-05-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatik als Aktenzeichen

PCT/EP 98/07410

**A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C10L1/18 C10L1/02 C10M145/14 C08F265/06 C08F220/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüftoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C10L C10M C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüftoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 711 790 A (ROHM AND HAAS) 15. Mai 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-7
X	EP 0 542 111 A (RÖHM) 19. Mai 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-4,7
X	GB 974 473 A (ROHM & HAAS) 4. November 1964 siehe Ansprüche 5-7,9,14; Beispiel 2 ---	1,5-7
X	EP 0 418 610 A (RÖHM) 27. März 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-4
X	EP 0 570 093 A (ROHM AND HAAS) 18. November 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-4,7
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' Alterses Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckhaften erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beimpflichteten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. März 1999	06. 04. 1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter:  De La Morinerie, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 98/07410

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 436 872 A (RÖHM) 17. Juli 1991 siehe Beispiel 3 ---	1-4,7
X	US 3 249 545 A (H.G.P. VAN DER VOORT ET AL.) 3. Mai 1966 siehe das ganze Dokument ---	1,2,7
A	EP 0 626 442 A (LUBRIZOL) 30. November 1994 siehe Seite 11, Zeile 44 - Seite 13, Zeile 19 ---	7-10
A	DE 40 40 317 A (HENKEL) 25. Juni 1992 siehe das ganze Dokument ---	7-10
A	EP 0 543 356 A (RÖHM) 26. Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt -----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, LP 98/07410

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 711790 A	15-05-1996	FR CA CZ PL	2726828 A 2162552 A 9502951 A 311336 A	15-05-1996 11-05-1996 14-08-1996 13-05-1996
EP 542111 A	19-05-1993	DE CA JP	4137269 A 2082767 A 5222389 A	19-05-1993 14-05-1993 31-08-1993
GB 974473 A		BE CH DE FR NL US	600725 A 409913 A 1198561 B 1284183 A 261750 A 3052648 A	
EP 418610 A	27-03-1991	DE AT DE DK ES HK JP US	3930142 A 100489 T 59004308 D 418610 T 2062234 T 155396 A 3100099 A 5188770 A	21-03-1991 15-02-1994 03-03-1994 11-04-1994 16-12-1994 23-08-1996 25-04-1991 23-02-1993
EP 570093 A	18-11-1993	AU BR CA FI HU JP JP LV PL SK LT ZA	3511293 A 9301238 A 2090200 A 931222 A 68216 A 2732187 B 6145258 A 10465 A 298160 A 22093 A 432 A 9301742 A	23-09-1993 28-09-1993 21-09-1993 21-09-1993 28-06-1995 25-03-1998 24-05-1994 20-02-1995 29-11-1993 06-04-1994 25-09-1994 20-09-1993
EP 436872 A	17-07-1991	DE AT DE JP	4000753 A 93886 T 59002561 D 4270796 A	18-07-1991 15-09-1993 07-10-1993 28-09-1992
US 3249545 A	03-05-1966	KEINE		
EP 626442 A	30-11-1994	AU AU CA	674052 B 5901694 A 2117278 A	05-12-1996 01-12-1994 25-11-1994
DE 4040317 A	25-06-1992	AT DE WO EP JP US	129005 T 59106692 D 9211345 A 0563070 A 6503106 T 5389113 A	15-10-1995 16-11-1995 09-07-1992 06-10-1993 07-04-1994 14-02-1995
EP 543356 A	26-05-1993	DE AT	4138429 A 148915 T	27-05-1993 15-02-1997

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC, EP 98/07410

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 543356 A		DE 59208037 D DK 543356 T ES 2098425 T	27-03-1997 18-08-1997 01-05-1997

# **EP1032620**

**Publication Title:**

Additive for biodiesel and biofuel oils

**Abstract:**

The invention relates to a copolymer consisting of the following monomer components: a) 48-98 wt. % of compounds of formula (I), b) 2-30 wt. % of one or several oxygen-containing methacrylates of formula (II) and c) 0-30 wt. % of a methacrylate of formula (III) of styrol, the quantities a)-c) totalling 100 wt. %. The inventive copolymer is suitable as a an additive for diesel fuels and biodiesel

---

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>